

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131759

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C23C 18/22

(21)Application number : 11-319593

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.11.1999

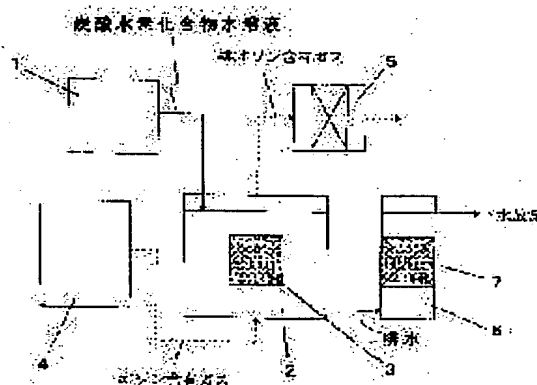
(72)Inventor : YAMAGUCHI SHOJI  
HIROTSUJI JUNJI

## (54) PRETREATMENT METHOD AND TREATMENT METHOD FOR ELECTROLESS PLATING

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a pretreatment method and a treatment method for electroless plating, which are capable of executing good electroless plating to a plastic formed product and making the surface of the plastic product coarse without discharging the waste water containing harmful chromium, and without necessitating neutralization treatment of the waste water after ozone treatment and auxiliary facilities of an ultraviolet irradiating device, a heating device or the like.

**SOLUTION:** The pretreatment method for electroless plating is comprised of a process making the surface of a plastic formed product 3 coarse by using an aqueous solution of a hydrogen carbonic acid compound and ozone.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-131759  
(P2001-131759A)

(43)公開日 平成13年 5月15日 (2001. 5. 15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 3 C 18/22

識別記号

F I

C 2 3 C 18/22

テ-マコ-ト\*(参考)

4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平11-319593

(22)出願日

平成11年11月10日 (1999. 11. 10)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 山口 昌二

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 廣辻 淳二

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外1名)

Fターム(参考) 4K022 AA13 AA14 AA15 AA16 AA20

BA08 CA02 CA14 DA01 DB13

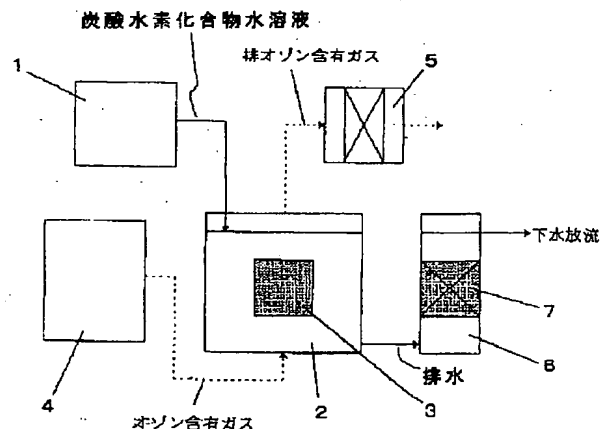
DB21

(54)【発明の名称】 無電解めっきの前処理方法および無電解めっき処理方法

(57)【要約】

【課題】 プラスチック成形品に対して良好な無電解めっきを行うことができ、かつ、有害なクロムを含む排水を出さないように、オゾン処理後の排水の中和処理の必要がなく、紫外線照射設備や加熱設備などの付帯設備も必要なくプラスチック成形品の表面粗化処理ができる無電解めっきの前処理方法および無電解めっき処理方法を提供する。

【解決手段】 無電解めっきの前処理方法は、炭酸水素化合物水溶液とオゾンとを用いてプラスチック成形品3の表面を粗化処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック成形品の表面に化学的処理によって金属皮膜を析出させる無電解めっき処理の前処理方法において、炭酸水素化合物水溶液とオゾンとを用いて前記プラスチック成形品の表面を粗化処理することを特徴とする無電解めっきの前処理方法。

【請求項2】 前記粗化処理は、粗化処理槽に供給された前記炭酸水素化合物水溶液に前記プラスチック成形品を浸漬させ、前記炭酸水素化合物水溶液が供給された前記粗化処理槽に前記オゾンを含んだガスを散気させることを特徴とする請求項1記載の無電解めっきの前処理方法。

【請求項3】 前記粗化処理は、前記オゾンを含んだガスを予め溶解させた前記炭酸水素化合物水溶液を粗化処理槽に供給し、前記炭酸水素化合物水溶液が供給された前記粗化処理槽に前記プラスチック成形品を浸漬させることを特徴とする請求項1記載の無電解めっきの前処理方法。

【請求項4】 前記粗化処理は、前記オゾンを含んだガスを予め溶解させた前記炭酸水素化合物水溶液を粗化処理槽に供給し、前記炭酸水素化合物水溶液が供給された前記粗化処理槽に前記プラスチック成形品を浸漬させ、前記炭酸水素化合物水溶液に前記オゾンを含んだガスを散気させることを特徴とする請求項1記載の無電解めっきの前処理方法。

【請求項5】 前記粗化処理において、前記粗化処理槽からの排オゾン含有ガスは、排オゾン分解装置によって酸素あるいは二酸化炭素に分解されることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれかに記載の無電解めっきの前処理方法。

【請求項6】 前記粗化処理槽からの排水は、排オゾン分解槽に供給されて、排オゾンが分解された後、下水放流あるいは無電解めっきの前処理に再利用されることを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれかに記載の無電解めっきの前処理方法。

【請求項7】 前記粗化処理の後、前記プラスチック成形品をアルカリ性液に浸漬させることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の無電解めっきの前処理方法。

【請求項8】 炭酸水素化合物水溶液とオゾンとを用いた粗化処理後のプラスチック成形品の表面に化学的処理によって金属皮膜を析出させて無電解めっきを行うことを特徴とする無電解めっき処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は無電解めっきに関し、特に、プラスチック成形品の無電解めっきの前処理としての表面粗化処理方法および前処理後の無電解めっき処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 プラスチック成形品の無電解めっき前処

理は、硫酸・クロム酸による表面粗化処理がよく行われている。オゾンを用いたプラスチック成形品の無電解めっき前処理は、特開昭63-250468号公報、特開平1-92377号公報、特開平1-275769号公報がある。特開昭63-250468号公報によれば、プラスチック成形品を単にオゾン処理、さらにオゾン処理後に硫酸洗浄している。特開平1-92377号公報によれば、紫外線照射かつ加熱下でオゾン処理、さらにオゾン処理後に硫酸洗浄している。特開平1-275769号公報によれば、硫酸下でオゾン処理し、硫酸と水の混合比は1:1~1:10としている。さらに、オゾン処理温度は80℃以下としている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 硫酸・クロム酸による表面粗化処理を行なった後の排水は、有害なクロムを含んでいる。通常、クロムを含む排水処理は次のように行われる。まず、硫酸酸性下(pH3.5以下)で還元剤を添加し、有害なCr(VI)をCr(III)に還元する。次いでアルカリ性薬品を添加して中和し、少量の凝集剤を添加してCr(OH)<sub>3</sub>を沈殿させる。このように排水処理に手間がかかるうえ、沈殿物もクロムを含むため特別管理物質に指定されており容易に廃棄できない。

【0004】 また、単にオゾン処理する表面粗化処理では、エッチング深さが浅く、前処理後の無電解めっきによるめっきの長期耐久性が劣り、良好な無電解めっきが施せない。紫外線照射や加熱下でオゾン処理すればエッチング深さは深くなるが、付帯設備が必要となる。

【0005】 更にまた、硫酸酸性下でオゾン処理する場合にはエッチング深さは深くなるが、オゾン処理後の排水は中和処理が必要である。

【0006】 この発明は、上述のような課題を解決するためになされたものであり、プラスチック成形品に対して良好な無電解めっきを行うことができ、かつ、有害なクロムを含む排水を出さないうえに、オゾン処理後の排水の中和処理の必要がなく、紫外線照射設備や加熱設備などの付帯設備も必要なくプラスチック成形品の表面粗化処理ができる無電解めっきの前処理方法および無電解めっき処理方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 この発明に係る無電解めっきの前処理方法は、炭酸水素化合物水溶液とオゾンとを用いてプラスチック成形品の表面を粗化処理する。また、粗化処理は、粗化処理槽に供給された炭酸水素化合物水溶液にプラスチック成形品を浸漬させ、炭酸水素化合物水溶液が供給された粗化処理槽にオゾンを含んだガスを散気させる。また、粗化処理は、オゾンを含んだガスを予め溶解させた炭酸水素化合物水溶液を粗化処理槽に供給し、炭酸水素化合物水溶液が供給された粗化処理槽にプラスチ

ック成形品を浸漬させる。また、粗化处理は、オゾンで予め溶解させた炭酸水素化合物水溶液を粗化处理槽に供給し、炭酸水素化合物水溶液が供給された粗化处理槽にプラスチック成形品を浸漬させ、炭酸水素化合物水溶液にオゾンを含んだガスを散気させる。また、粗化处理において、粗化处理槽からの排オゾン含有ガスは、排オゾン分解装置によって酸素あるいは二酸化炭素に分解される。また、粗化处理槽からの排水は、排オゾン分解槽に供給されて、排オゾンが分解された後、下水放流あるいは無電解めっきの前処理に再利用される。さらに、粗化处理の後、プラスチック成形品をアルカリ性液に浸漬させる。この発明に係る無電解めっき処理方法は、炭酸水素化合物水溶液とオゾンとを用いた粗化处理後のプラスチック成形品の表面に化学的処理によって金属皮膜を析出させて無電解めっきさせる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】実施の形態1. この発明は、プラスチック成形品表面に化学的処理によって金属皮膜を析出させる無電解めっきの前処理として、プラスチック成形品の表面を炭酸水素化合物水溶液とオゾンを用いて粗化处理する無電解めっきの前処理方法である。

【0009】無電解めっきされるプラスチックの種類としては、ABS樹脂、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ノリルなどの樹脂があるが、これらに限定されるものではない。ABS樹脂は引張強さ、曲げ強さ、衝撃強さなどバランスのとれたプラスチックとして知られており、無電解めっきされることの最も多いプラスチックである。

【0010】オゾンとは、酸素分子の同素体で酸素原子3個からなり、強い酸化力を有する。水溶液系における酸化電位は、クロム酸の1.35Vに対してオゾンは2.07Vと高い。したがって、水溶液系においてオゾンは、プラスチック表面の構成成分を酸化分解し、さらに酸化反応後は酸素に分解されるので残留毒性がない。ちなみに、オゾンガスの酸化電位は1.24Vしかなく、水溶液系と比較して酸化力が弱い。

【0011】水溶液系でプラスチック表面がオゾンと接触すると、表面の構成成分が酸化分解されて凹凸が形成される。とくにABS樹脂や高衝撃性ポリスチレンはゴム成分を含んでおり、このゴム成分とオゾンの反応速度が速いために選択的に酸化分解され、効果的な凹凸形成が可能である。しかしながら、オゾンによるプラスチック表面の酸化反応後に遊離される酸素原子は、水と反応して過酸化水素となる。過酸化水素が水素イオン

( $H^+$ )とヒドロペルオキシイオン( $HO_2^{\cdot}$ )に分解し、 $HO_2^{\cdot}$ とオゾンが反応してヒドロキシラジカル( $OH$ ラジカル)とオゾニドイオン( $O_3^{\cdot}$ )を生成する。 $OH$ ラジカルは反応性が高く、プラスチック表面をアタックしようとしているオゾンの分解反応を促進させるため、 $OH$ ラジカルの存在下では、オゾンとプラスチック

表面の反応効率の低下をもたらしていた。

【0012】炭酸水素イオンは $OH$ ラジカルを捕捉する機能を有している。したがって、炭酸水素イオンを含む水溶液系では、 $OH$ ラジカルによるオゾンの分解反応がほとんどなくなり、オゾンとプラスチック表面の反応効率が高まる。このため、室温で速やかなプラスチック表面の粗化处理が実現できる。

【0013】炭酸水素化合物として、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素アンモニウムなどがあるが、無毒で安価な炭酸水素ナトリウムが好ましい。炭酸水素ナトリウムは重曹の俗称を持ち、広く用いられている。

【0014】オゾンによって粗化されたプラスチック表面には、カルボキシル基やカルボニル基が存在する。これらの官能基は場合として、無電解めっきの核となるパラジウム触媒の不活化をもたらすことがある。パラジウム触媒は金属パラジウムの状態でめっき核として機能するが、前記官能基がパラジウムを酸化状態に誘導することが不活化の原因である。

【0015】オゾンによって粗化处理を行なったプラスチック成形品をアルカリ性液に浸漬させると、表面のカルボキシル基やカルボニル基を含む低分子断片が洗浄除去され、パラジウム触媒の不活化を防ぐことができる。

【0016】図1は、この発明の実施の形態1の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための装置を示した図である。図において、1は炭酸水素化合物水溶液の供給装置、2は粗化处理槽、3はプラスチック成形品、4はオゾン発生器、5は排オゾン分解装置、6は排オゾン分解槽、7は活性炭である。図1の装置では、プラスチック成形品3を炭酸水素化合物水溶液に浸漬させ、その水溶液にオゾン含有ガスを散気させている。炭酸水素化合物水溶液の供給装置1からの炭酸水素化合物水溶液が入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を浸漬し、オゾン発生器4で生成されたオゾン含有ガスを散気する。粗化处理槽2からの排オゾン含有ガスは、排オゾン分解装置5に送られ、排オゾンは酸素あるいは二酸化炭素に分解処理される。粗化处理槽2からの排水は、定期的または連続的に排オゾン分解槽6に送られ、排オゾンは分解処理される。排オゾン分解槽6での処理後の排水は下水放流される。

【0017】図2は、この発明の実施の形態1の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための他の装置を示した図である。図において、Pはポンプを示す。図2において、その他の符号は、図1で示されたものと同一あるいは相当するものである。この装置では、排オゾン分解槽6での処理後の排水を再利用しており、排水は、ポンプを介して、供給装置1へ供給される。図1および図2に示された各装置において、炭酸水素化合物水溶液の供給装置1からの水溶液が、排水量に合わせて定期的または連続的に粗化处理槽2へ供給され

る。図1および図2に示された装置による処理方法では、複雑な形状のプラスチック成形品に対してでも均一な粗化面が得られ、排水処理が容易であるという特徴を有する。

【0018】この方法における炭酸水素化合物の濃度は、OHラジカルを効果的に捕捉するために0.01mol/l以上が好ましい。上限はとくにないが、飽和濃度を超えることはできない。

【0019】散気ガスのオゾン濃度は、20g/m<sup>3</sup>以上であることが好ましい。20g/m<sup>3</sup>未満の場合、表面の粗化が充分でない傾向がある。上限はとくにないが、オゾン発生器4の能力は現在のところ最大300g/m<sup>3</sup>程度である。

【0020】実施の形態2。図3は、この発明の実施の形態2の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための装置を示した図である。図において、8はオゾン溶解装置である。その他の符号は、図1で示されたものと同一あるいは相当するものである。図3で示された装置では、予めオゾン溶解させた炭酸水素化合物水溶液を粗化処理槽2に送り、プラスチック成形品3をその水溶液に浸漬させている。オゾン発生器4で生成されたオゾンを、オゾン溶解装置8で炭酸水素化合物水溶液に溶解させて粗化処理槽2に送り、プラスチック成形品3を浸漬させる。排オゾン含有ガスは、排オゾン分解装置5に送られ、排オゾンは酸素あるいは二酸化炭素に分解処理される。粗化処理槽2からの排水は、定期的または連続的に排オゾン分解槽6に送られて、排オゾンは分解処理される。処理後の排水は下水放流される。

【0021】図4は、この発明の実施の形態2の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための他の装置を示した図である。図において、Pはポンプを示す。図4において、その他の符号は、図1および図3で示されたものと同一あるいは相当するものである。この装置では、排オゾン分解槽6で処理後の排水を再利用しており、排水は、ポンプを介して、供給装置1へ供給される。図3および図4に示された各装置において、炭酸水素化合物水溶液の供給装置1からの水溶液が、オゾン溶解装置8の排水量に合わせて、定期的または連続的にオゾン溶解装置8へ供給される。図3および図4に示された装置による処理方法では、複雑な形状のプラスチック成形品に対してでも均一な粗化面が得られ、排水処理が容易であるという特徴を有する。

【0022】この方法における炭酸水素化合物の濃度は、OHラジカルを効果的に捕捉するために0.01mol/l以上が好ましい。上限はとくにないが、飽和濃度を超えることはできない。

【0023】溶存オゾン濃度は、5g/m<sup>3</sup>以上であることが好ましい。5g/m<sup>3</sup>未満の場合、表面の粗化が充分でない傾向がある。上限はとくにないが、飽和濃度を超えることはできない。

【0024】実施の形態3。図5は、この発明の実施の形態3の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための装置を示した図である。図に示されている符号は、図1乃至図4で述べたものと同一あるいは相当するものである。この実施の形態では、オゾン溶解装置8により、予めオゾンを溶解させた炭酸水素化合物水溶液を粗化処理槽2に送り、プラスチック成形品3をその水溶液に浸漬させ、かつ上記水溶液にオゾン含有ガスを散気させている。オゾン発生器4で生成されたオゾンを、オゾン溶解装置8で炭酸水素化合物水溶液に溶解させて粗化処理槽2に送り、プラスチック成形品3を浸漬させる。オゾン溶解装置8から排出されるオゾン含有ガスは、粗化処理槽2に散気される。粗化処理槽2から排出される排オゾン含有ガスは、排オゾン分解装置5に送られ、排オゾンは酸素あるいは二酸化炭素に分解処理される。粗化処理槽2からの排水は定期的または連続的に排オゾン分解槽6に送られ、排オゾンは分解処理される。処理後の排水は下水放流される。

【0025】図6は、この発明の実施の形態3の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための他の装置を示した図である。図において、Pはポンプを示す。図6において、その他の符号は、図1乃至図5で示されたものと同一あるいは相当するものである。この装置では、排オゾン分解槽6での処理後の排水を再利用しており、排水は、ポンプを介して、供給装置1へ供給される。図5および図6の装置において、炭酸水素化合物水溶液の供給装置1からの水溶液が、オゾン溶解装置8の排水量に合わせて、定期的または連続的に、オゾン溶解装置8へ供給される。図5および図6に示された装置による処理方法では、複雑な形状のプラスチック成形品に対してでも均一な粗化面が得られ、オゾン溶解装置8からの排オゾンを有効に利用でき、さらに排水処理が容易であるという特徴を有する。

【0026】この方法における炭酸水素化合物の濃度は、OHラジカルを効果的に捕捉するために0.01mol/l以上が好ましい。上限はとくにないが、飽和濃度を超えることはできない。

【0027】溶存オゾン濃度は、5g/m<sup>3</sup>以上であることが好ましい。5g/m<sup>3</sup>未満の場合、表面の粗化が充分でない傾向がある。上限はとくにないが、飽和濃度を超えることはできない。

【0028】上記各実施の形態により炭酸水素化合物とオゾンを用いて表面粗化処理されたプラスチック成形品は、水洗、触媒付与工程（プラスチック成形品の表面にめっき核となるパラジウム触媒を付与する工程）を経て無電解めっきされる。あるいは水洗、アルカリ性液浸漬、水洗、触媒付与工程（プラスチック成形品の表面にめっき核となるパラジウム触媒を付与する工程）を経て無電解めっきされる。無電解めっきは、一般に溶液中の金属イオンを化学薬品によって還元析出させ、被めっき

物の上に金属皮膜を作る方法である。

#### 【0029】

【実施例】次に、この発明を実施例に基づいて説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではない。プラスチック成形品には、図7に示すABS樹脂からなる平板成形品を用いた。

#### 【0030】実施例1

図1に示すように、予め炭酸水素ナトリウム水溶液の入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を10個浸漬し、炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1から該水溶液5リットル/minで供給し、オゾン発生器4から生成したオゾン含有ガスを粗化处理槽2に5リットル/minで散気した。排オゾン含有ガスは、排オゾン分解装置5に送って排オゾンは分解処理した。粗化处理槽2からの排水は、排オゾン分解槽6に送って排オゾンを分解処理し、下水放流した。オゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を水洗した後に、無電解銅めっきを行った。めっきを終えた直後と、 $-40^{\circ}\text{C}$ で1時間と $+80^{\circ}\text{C}$ で1時間の熱衝撃試験を100サイクルを終えた後の銅めっき密着性評価を行なった結果を図8に示す。銅めっき密着性は、めっき面に1mm間隔に切り目を入れて100個の格子を作成し、粘着テープを貼り付けて垂直に引き剥がし、プラスチック側にめっきが残った数(めっき密着数)の平均値で評価した。

#### 【0031】実施例2

実施例1と同様にオゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に5min浸漬処理して水洗した後に無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図9に示す。

#### 【0032】実施例3

図2に示すように、予め炭酸水素ナトリウム水溶液の入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を10個浸漬し、炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1から該水溶液5リットル/minで供給し、オゾン発生器4から生成したオゾン含有ガスを粗化处理槽2に5リットル/minで散気した。排オゾン含有ガスは、排オゾン分解装置5に送って排オゾンは分解処理した。粗化处理槽2からの排水は、排オゾン分解槽6に送って排オゾンを分解処理し、炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1に送って再利用した。オゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を水洗した後に無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図10に示す。

#### 【0033】実施例4

実施例3と同様にオゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に5min浸漬処理して水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図11に示す。

#### 【0034】実施例5

図3に示すように、予め炭酸水素ナトリウム水溶液の入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を10個浸漬し、オゾン溶解装置8から溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液を5リットル/minを粗化处理槽2に供給した。オゾン溶解装置8へは炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1から該水溶液5リットル/minと、オゾン発生器4から生成したオゾン含有ガス5リットル/minが供給され、溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液が生成される。排オゾン含有ガスは排オゾン分解装置5に送って排オゾンは分解処理した。粗化处理槽2からの排水は排オゾン分解槽6に送って排オゾンを分解処理し、下水放流した。オゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図12に示す。

#### 【0035】実施例6

実施例5と同様にオゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に5min浸漬処理して水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図13に示す。

#### 【0036】実施例7

図4に示すように、予め炭酸水素ナトリウム水溶液の入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を10個浸漬し、オゾン溶解装置8から溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液を5リットル/minを粗化处理槽2に供給した。オゾン溶解装置8へは炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1から該水溶液5リットル/minと、オゾン発生器4から生成したオゾン含有ガス5リットル/minが供給され、溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液が生成される。排オゾン含有ガスは排オゾン分解装置5に送って排オゾンは分解処理した。粗化处理槽2からの排水は排オゾン分解槽6に送って排オゾンを分解処理し、炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1に送って再利用した。オゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を水洗した後に無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図14に示す。

#### 【0037】実施例8

実施例7と同様にオゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に5min浸漬処理して水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図15に示す。

#### 【0038】実施例9

図5に示すように、予め炭酸水素ナトリウム水溶液の入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を10個浸漬し、オゾン溶解装置8から溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液を5リットル/minを粗化处理槽2に

供給するとともに、オゾン溶解装置8においてオゾンが溶解しきれなかったオゾン含有ガスを粗化处理槽2に散気した。オゾン溶解装置8へは炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1から該水溶液5リットル/minと、オゾン発生器4から生成したオゾン含有ガス5リットル/minが供給され、溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液が生成される。排オゾン含有ガスは排オゾン分解装置5に送って排オゾンは分解処理した。粗化处理槽2からの排水は排オゾン分解槽6に送って排オゾンを分解処理し、下水放流した。オゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図16に示す。

#### 【0039】実施例10

実施例9と同様にオゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に5min浸漬処理して水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図17に示す。

#### 【0040】実施例11

図6に示すように、予め炭酸水素ナトリウム水溶液の入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を10個浸漬し、オゾン溶解装置8から溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液を5リットル/minを粗化处理槽2に供給するとともに、オゾン溶解装置8においてオゾンが溶解しきれなかったオゾン含有ガスを粗化处理槽2に散気した。オゾン溶解装置8へは炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1から該水溶液5リットル/minと、オゾン発生器4から生成したオゾン含有ガス5リットル/minが供給され、溶存オゾンを含む炭酸水素ナトリウム水溶液が生成される。排オゾン含有ガスは排オゾン分解装置5に送って排オゾンは分解処理した。粗化处理槽2からの排水は排オゾン分解槽6に送って排オゾンを分解処理し、炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1に送って再利用した。オゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図18に示す。

#### 【0041】実施例12

実施例11と同様にオゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液に5min浸漬処理して水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図19に示す。

【0042】実施例1～12において、めっき直後はもちろんのこと熱衝撃後もめっき密着性は良好であった。また、排水中に有害なクロムを含まないので排水処理が容易であり、周辺水域に与える悪影響もない。

【0043】続いて比較例を説明する。実施例と同様にプラスチック成形品には、図7に示すABS樹脂からな

る平板成形品を用いた。

【0044】比較例。炭酸水素ナトリウム水溶液の代わりに水を用いた。実施例1と同様に図1に示すように、予め水の入った粗化处理槽2にプラスチック成形品3を10個浸漬し、炭酸水素ナトリウム水溶液の供給装置1から水を5リットル/minで供給し、オゾン発生器4から生成したオゾン含有ガスを粗化处理槽2に5リットル/minで散気した。排オゾン含有ガスは排オゾン分解装置5に送って排オゾンは分解処理した。粗化处理槽2からの排水は排オゾン分解槽6に送って排オゾンを分解処理し、下水放流した。オゾン処理したABS樹脂からなる平板成形品を水洗したのちに無電解銅めっきを行い、実施例1と同様に銅めっき密着性評価を行なった結果を図20に示す。

【0045】比較例では、めっき直後のめっき密着性は良好であったが、エッチング深さが不十分なため熱衝撃後はめっき密着性が低下した。

#### 【0046】

【発明の効果】以上のように、この発明による無電解めっきの前処理方法および無電解めっき処理方法により、めっき密着性が高く、良好なめっきを行うことができる。また、排水中に有害なクロムを含まないので排水処理が容易であり、周辺水域に与える影響も無くなるという効果が得られる。さらにまた、オゾン処理後の排水の中和処理が不要となり、紫外線照射設備や加熱設備などの付帯設備も不要となるという効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための装置を示した図である。

【図2】 この発明の実施の形態1の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための他の装置を示した図である。

【図3】 この発明の実施の形態2の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための装置を示した図である。

【図4】 この発明の実施の形態2の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための他の装置を示した図である。

【図5】 この発明の実施の形態3の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための装置を示した図である。

【図6】 この発明の実施の形態3の炭酸水素化合物とオゾンを用いた無電解めっきの前処理のための他の装置を示した図である。

【図7】 プラスチック成形品の形状を示す図である。

【図8】 実施例1における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

【図9】 実施例2における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

【図10】 実施例3における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

【図11】 実施例4における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

【図12】 実施例5における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

【図13】 実施例6における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

【図14】 実施例7における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

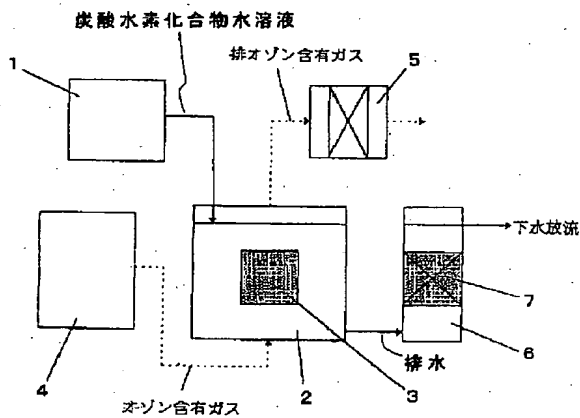
【図15】 実施例8における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

【図16】 実施例9における銅めっき密着性評価を行った結果を示した図である。

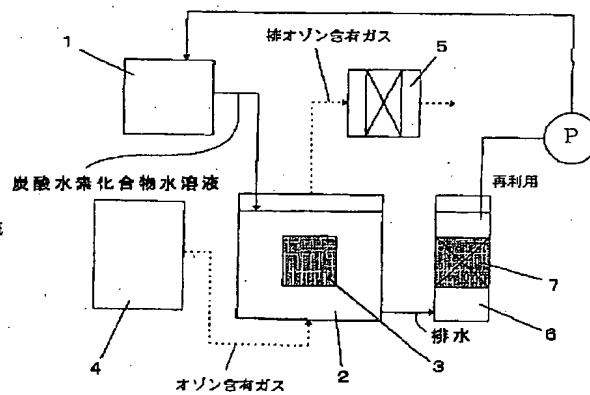
10

\*

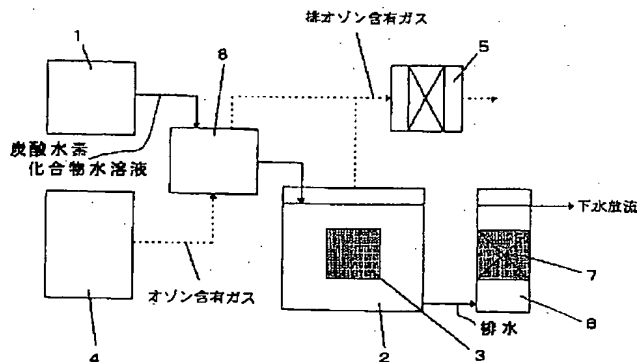
【図1】



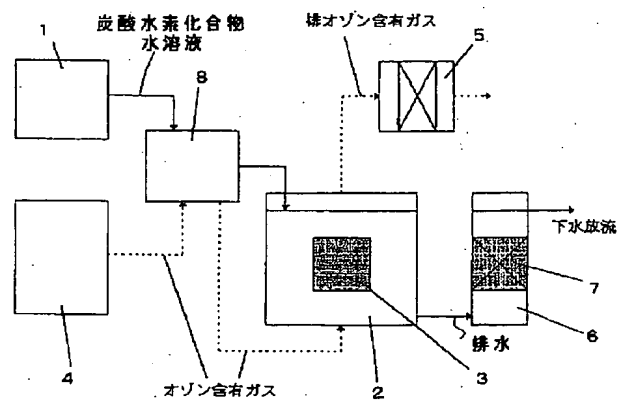
【図2】



【図3】

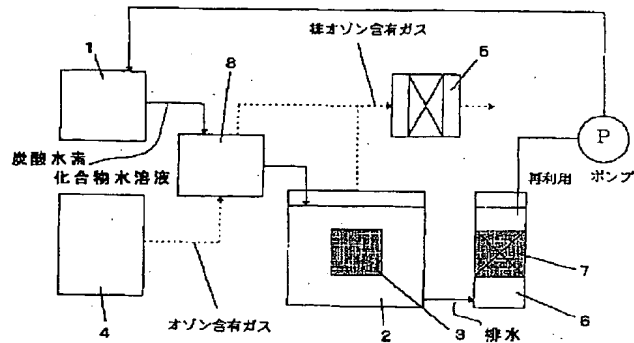


【図5】

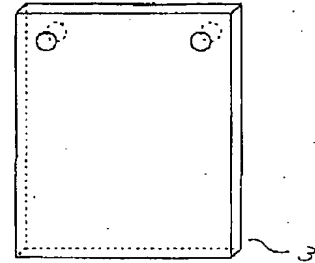




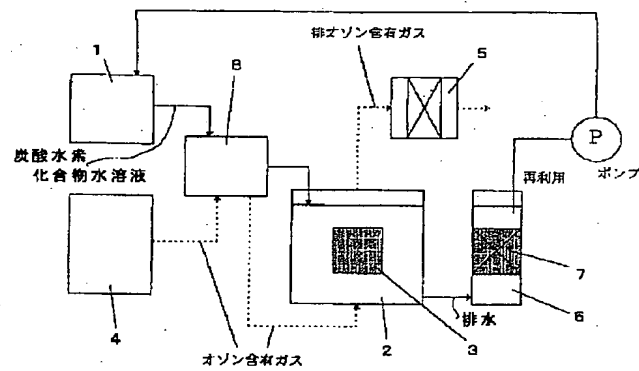
【図4】



【図7】



【図6】



【図8】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	放気オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熟成後
0.01	20	15	100	100
0.01	100	15	100	100
0.01	100	5	100	100
0.01	200	5	100	100
0.05	20	15	100	100
0.05	100	15	100	100
0.05	100	5	100	100
0.05	200	5	100	100
0.25	20	15	100	100
0.25	100	15	100	100
0.25	100	5	100	100
0.25	200	5	100	100

【図9】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	散気オゾン濃度 (g/ m3)	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	20	15	100	100
0.01	100	15	100	100
0.01	100	5	100	100
0.01	200	5	100	100
0.05	20	15	100	100
0.05	100	15	100	100
0.05	100	5	100	100
0.05	200	5	100	100
0.25	20	15	100	100
0.25	100	15	100	100
0.25	100	5	100	100
0.25	200	5	100	100

【図10】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	散気オゾン濃度 (g/ m3)	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	20	15	100	100
0.01	100	15	100	100
0.01	100	5	100	100
0.01	200	5	100	100
0.05	20	15	100	100
0.05	100	15	100	100
0.05	100	5	100	100
0.05	200	5	100	100
0.25	20	15	100	100
0.25	100	15	100	100
0.25	100	5	100	100
0.25	200	5	100	100

【図11】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	散気オゾン濃度 (g/ m3)	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	20	15	100	100
0.01	100	15	100	100
0.01	100	5	100	100
0.01	200	5	100	100
0.05	20	15	100	100
0.05	100	15	100	100
0.05	100	5	100	100
0.05	200	5	100	100
0.25	20	15	100	100
0.25	100	15	100	100
0.25	100	5	100	100
0.25	200	5	100	100

【図12】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.06	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図13】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.05	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図14】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.05	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図15】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.05	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図16】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.05	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図17】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.05	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図18】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.05	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図19】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	溶存オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0.01	5	15	100	100
0.01	25	15	100	100
0.01	25	5	100	100
0.01	50	5	100	100
0.05	5	15	100	100
0.05	25	15	100	100
0.05	25	5	100	100
0.05	50	5	100	100
0.25	5	15	100	100
0.25	25	15	100	100
0.25	25	5	100	100
0.25	50	5	100	100

【図20】

NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/l)	散気オゾン濃度 (g/m <sup>3</sup> )	オゾン処理時間 (min)	めっき密着数(個/100個)	
			めっき直後	熱衝撃後
0	20	15	100	52
0	100	15	100	89
0	100	5	100	73
0	200	5	100	85